

明 細 書

有機双安定性素子、これを用いた有機双安定性メモリ装置、
およびそれらの駆動方法

[発明の背景]

発明の分野

本発明は、比較的簡素な構造を有し、かつ低駆動電圧で作動可能な有機双安定性素子およびこれを用いたメモリ装置、およびそれらの駆動方法に関する。

背景技術

有機双安定性素子として、一对の電極の間に強誘電体層を挟んで積層構造としたものが知られている。強誘電体層を構成する物質としては、アンスラセンやTTF-CA（テトラチアフルバレンとテトラクロロ-p-ベンゾキノンからなる交互積層型電荷移動錯体）等が検討されている。（例えば、特開2001-345431号公報の第2-3頁、図1）参照）。

また、強誘電体層の代りに、二層構造とした低導電性の有機薄膜の間に導電性薄膜を介在させた三層構造の積層体を用い、この積層対を一对の電極の間に挟んだ有機双安定性素子も提案されている。この低導電性の有機薄膜を構成する素材としては、AIDCN（2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール）が使用されている。（例えば、WO 02/37500パンフレットの第6-8頁、第2図参照）。

上記特開2001-345431号公報に開示された有機双安定性素子は、スイッチング電圧が比較的高いため、駆動時の消費電力が増加するといった問題がある。また、WO 02/37500パンフレットに開示された有機双安定性素子は、強誘電体層のみ電極間に挟んだものに比較すると、スイッチング電圧を低くすることができる利点有するものの、一对の電極間に挟んだ積層対が三層構造を有するため、構造が複雑で、製造工程が増加するという欠点がある。

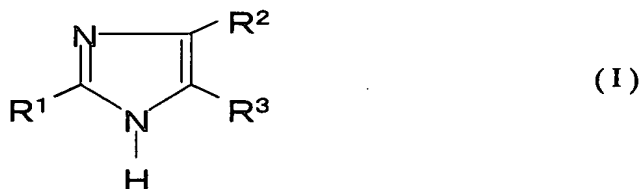
ところで、一般的に有機双安定性素子の駆動は、保護抵抗を設けることにより、素子に過大電流が流れないようにしている。しかしながら、この保護抵抗により、

正バイアスおよび負バイアスの両極に流れる電流を制限してしまうため、素子の誤作動を招くという欠点がある。

発明の概要

今般、本発明者は、三層構造の積層体に用いられる低導電性の有機薄膜を構成する素材である A I D C N を単層構造に適用し、これを一对の電極間に挟んだ積層構造とすることにより、構造が単純で製造工程の増加を招くことがなく、かつスイッチング電圧の低い有機双安定性素子が得られ、また得られた素子を駆動する際、正バイアス、または負バイアス側のいずれか一方に流れる電流を一定値に制限できる、との知見を得た。本発明に係る知見によるものである。従って、本発明の目的は、構造が単純で製造工程の増加を招くことがなく、かつスイッチング電圧の低い有機双安定性素子およびこれを用いたメモリ装置、およびそれらの駆動方法を提供することにある。

そして、本発明による有機双安定性素子は、第 1 電極と第 2 電極との間に有機薄膜が設けられた積層構造を有してなる有機双安定性素子であって、前記有機薄膜が、下記式 (I) で表される有機物質を含んでなるものである。



【式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、

それらのうちの一つまたは二つが、それぞれ独立して、 $-H$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-X$ 、 $-CX_3$ 、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OR$ 、および $-R$ からなる群から選ばれる電子供与基（ここで R は、炭素数が $1 \sim 24$ の直鎖あるいは分岐状のアルキル基を示し、このアルキル基中の一つまたは二つ以上のメチレンが、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CHW-$ （ここで、 W は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、または $-CF_3$ を表す）、 $-CH=CH-$ 、または $-C \equiv C-$ の置換基によって置換されていてもよく（但し、これら置換基同士が隣接することはない）、 X は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、もしくは $-I$ を表す）であ

り、

それ以外の R^1 、 R^2 、または R^3 が、それぞれ独立して、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、および $-\text{SO}_3\text{H}$ からなる群から選らばれる電子受容基である。]

また、本発明の態様においては、前記積層構造がさらに基板を含んでなり、前記第1電極または第2電極のいずれかが、前記基板上に接するよう積層されてなることが好ましい。

本発明の別の態様としての有機双安定性メモリ装置は、上記有機双安定性素子を用いて構成されてなるものである。また、好ましい態様としては、前記有機双安定性メモリ素子に情報を書込む際、正バイアス、または負バイアス側のいずれか一方に流れる電流を一定値に制限するリミッターを備えてなる有機双安定性メモリ装置である。

また、本発明の別の態様としての、有機双安定性素子の駆動方法は、前記有機双安定性素子に情報を書込む際、正バイアス、または負バイアス側のいずれか一方に流れる電流が、所定値以上に流れないように制限するものである。

本発明による有機双安定性素子にあつては、一对の電極間に有機薄膜を挟んだ構造を有し、その有機薄膜素材として所定のイミダゾール系化合物を用いることにより、構造が単純で、かつスイッチング電圧が低い有機双安定性素子を実現できる。

また、本発明によれば、情報を書込む際の正バイアス、または負バイアス側のいずれか一方に流れる電流が、所定値以上に流れないように制限されているので、誤作動の少ない有機双安定性メモリ装置を実現することができる。

[図面の簡単な説明]

図1は、本発明の有機双安定性素子の基本的な積層構造一例を示した断面概略図。

図2は、本発明の有機双安定性素子が単純マトリクス状に配置された有機双安定性メモリ装置を模式的に示す図である。

図3は、図2の有機双安定性メモリ装置のメモリセルアレイを示す平面図であ

る。

図 4 は、図 3 のメモリセルアレイを A-A' 線で切断した断面図である。

図 5 は、本発明の有機双安定性素子を薄膜トランジスタと組合せた有機双安定性メモリ装置を模式的に示す断面図である。

図 6 は、本発明の有機双安定性素子に負の電圧をかけたときの特性のグラフである。

図 7 は、本発明の有機双安定性素子に正の電圧をかけたときの特性のグラフである。

図 8 は、本発明の有機双安定性素子の不揮発性を示すグラフである。

図 9 は、本発明の有機双安定性素子の駆動安定性を示すグラフである。

図 10 は、リミッター設けて有機双安定性素子を駆動させた際の電流電圧特性を示すグラフである。

図 11 は、リミッター設けずに有機双安定性素子を駆動させた際の電流電圧特性を示すグラフである。

[発明の具体的説明]

以下、本発明による有機双安定性素子およびその素子を用いたメモリ装置、ならびに駆動方法を、図面を参照しながら説明する。

図 1 は、本発明の有機双安定性素子の基本的な積層構造一例を示した断面概略図である。本発明の有機双安定性素子 1 は、基板 2 上に第 1 電極 3、有機薄膜 4、および第 2 電極 5 が順に積層された積層構造を有している。電気信号印加手段 6 は、第 1 電極と第 2 電極との間に電気信号を印加するためのもので、ここでは、電気信号印加手段 6 から第 1 電極 3 間が、そして電気信号印加手段 6 から第 2 電極間が電氣的に導通されている。

基板 2 は、その上に、第 1 電極 3、有機薄膜 4、および第 2 電極 5 を順に積層するために用いられるものである。基材 2 は、ガラス、シリコン、もしくは石英等の無機基材か、または以下に例示する有機基材からなる。基板 2 はその上に設けられる各層を支持するためのものであり省略することもできるが、基板 2 を有する方が、有機双安定性素子に剛性が付与されるため使用し易く、また、多数の素

子を基板上に配列してメモリ装置等とすることが容易である。

有機基材としては、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、シンジオタクティック・ポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、フッ素樹脂、ポリエーテルニトリル、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリシクロヘキセン、ポリノルボルネン系樹脂、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、一般的なプラスチックも使用可能である。特に基板2が有機基材である場合、厚みが $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 程度の薄いフレキシブルなフィルム状のものを使用すれば、得られる有機双安定性素子をフレキシブルなものとすることもできる。

第1電極3は、双安定性層である有機薄膜4との接合が適切に得られるよう、金属薄膜、比較的導電性の高い有機薄膜、もしくは導電性ペロブスカイト型酸化物薄膜等からなることが好ましい。金属薄膜は、Al、Pt、Au、Ag、Fe、Ni、Cr、Cu、Ti、Hf、Zn、Zr、Mo、またはTa等の導電性の高い金属を用いて形成することができる。導電性の高い有機薄膜は、PEDOT(3、4-ポリエチレンジオキシチオフェニレン/ポリスチレンサルフェイト)、または、適切にドーピングされた、ポリアニリン、ポリアセチレン、フラレーン、カーボンナノチューブ、もしくはカーボンナノワイヤー等を用いて形成することができる。また、導電性ペロブスカイト型酸化物薄膜により電極を形成することもでき、導電性ペロブスカイト型酸化物としては、 IrO_x 、 MnO_x 、 NiO_x 、 CuO_x 、もしくは RuO_x 等、またはそれらが適切にドーピングされたものが好適に使用できる。第1電極3の厚みは、素材の導電性にもよるが、概ね $0.5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

メモリ層である有機薄膜4は、前記した式(I)で表される有機物質からなる。該有機物質は、少なくとも一つの電子供与基と、少なくとも一つの電子受容基を有する有機化合物である。電子供与基としては、 $-\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{CX}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OR}$ 、または $-\text{R}$ が挙

げられる。ここで、Rは炭素数が1～24の直鎖あるいは分岐状のアルキル基を示し、このアルキル基中の一つまたは二つ以上のメチレンが、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CHW-$ （Wは、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、または $-CF_3$ を表す）、 $-CH=CH-$ 、または $-C\equiv C-$ の置換基によって置換されていてもよい（但し、これら置換基同士が隣接することはない）。また、Xは、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、もしくは $-I$ を表す。一方、電子受容基としては、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-COR$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ 、および $-SO_3H$ が挙げられる。

有機薄膜4は、上記有機物質を用いて真空蒸着法等の気相法により形成したり、または、これらの有機物質を適当な溶剤で溶解して得られた溶液を用いてのスピンナーコーティング等の塗布方法により形成することができる。有機薄膜4の厚みとしては、5nm～1000nmが適当である。

第2電極5は、第1電極3と同様、金属薄膜、比較的導電性の高い有機薄膜、または導電性ペロブスカイト型酸化物薄膜等からなり、電極の厚みも第1電極3と同様である。

本発明の有機双安定性素子は、メモリ装置好適に使用できる。メモリとして使用する際には、微小時間、有機双安定性素子に正もしくは負のパルス電圧を印加して書き込み（ON状態）、もしくは消去（OFF状態）とした後、微小時間、書き込み、もしくは消去のパルス電圧の絶対値よりも小さい定電圧を印加することにより、有機双安定性素子1がON状態にあるか、もしくはOFF状態にあるかを判定できる。素子特性は、第1電極3と第2電極5との間に、正もしくは負の電圧を印加することにより、両電極間に流れる電流を測定するか、もしくは両電極間に、正もしくは負の電流を流し、両電極間の電圧を測定することにより確かめることができる。

本発明においては、有機双安定性素子に情報を書込む際に、正バイアス、または負バイアス側のいずれか一方に流れる電流が、所定値以上に流れないように制限する。このように有機双安定素子に一定値以上の電流が流れないようにすることにより、ON/OFFのスイッチングを確実に行うことができ、誤作動の少ないメモリ装置を実現できる。正バイアス、または負バイアス側の電流は、測定器

で電流制御したり、定電流ダイオードを用いることにより所定値以上に流れないように電流を制限することができる。

本発明の有機双安定性素子を用いて、図2に模式図で示すような有機双安定性メモリ装置を作製することができる。図3は、図2に示す有機像安定素子のメモリセルアレイの一部を拡大して示す平面図であり、図4は、図3中のA-A'線に沿って切断した断面図である。

有機双安定性メモリ装置7は、図2に示すように、有機双安定性素子1が単純マトリックス状に配列されたメモリセルアレイ8と、有機双安定性素子1に対して選択的に情報の書き込みまたは読み出しを行うための電極と、各種の回路とを備えたものである。各種回路には、例えば、第1電極3およびそれを選択的に制御するための第1駆動回路9や、第2電極5およびそれを選択的に制御するための第2駆動回路10、や信号検出回路（図示せず。）等が含まれる。

メモリセルアレイ8は、行選択のための第1電極（ワード線）3と、列選択のための第2電極（ビット線）5とが直交するように配列されたものである。すなわち、X方向に沿って第1電極3が所定ピッチで配列され、X方向と直交するY方向に沿って第2電極5が所定ピッチで配列されている。なお、信号電極は、上記の逆でもよく、第1電極がビット線、第2電極がワード線でもよい。

有機双安定性メモリ装置7は、具体的には、図3および図4に示すように、基板2上に第1電極3が図の左右方向を長手方向として配置され、その基板2上に第2電極5が図の上下方向を長手方向として配置されている。第1電極と第2電極の交差領域には、第1電極と第2電極の間に有機薄膜4（特にハッチで示す。）積層されている（図3の中央の第2電極5の下方を除去して示す）。

本発明の有機双安定性素子は、図5に示すような有機双安定性メモリ装置に好適に使用することもできる。図5は、本発明の有機双安定素子を用いた有機双安定性メモリ装置10を模式的に示した断面図であり、この有機双安定性メモリ装置10は、有機双安定性メモリ装置の制御を行うトランジスタ形成領域を有する。

トランジスタ形成領域を構成するトランジスタとしては、公知の構成のものを適用でき、薄膜トランジスタ（TFET）、あるいはMOSFETを用いることができる。図示の例ではTFETを用いており、トランジスタは、ドレイン電極12お

よびソース電極 13、およびゲート電極 14、ゲート絶縁膜 15、活性層 16 とから構成されている。ドレイン電極 12 およびソース電極 13 のいずれか一方（図ではドレイン電極 12）には、取出電極 17 が接続されている。取出電極 17 は、下層側から第 1 電極 3、有機薄膜 4、および第 2 電極 5 が順に積層された本発明の有機双安定性素子 1 の第 1 電極 3 に接続されている。トランジスタなどが形成された基板 2 上には、取出電極 17 の部分を除いて層間絶縁膜 18 が設けられている。以上のように示したトランジスタ形成領域上に、本発明の有機双安定性素子 1 が形成されている。

以上に述べたように、本発明の有機双安定性素子は、その特性を応用し、電氣的に書き込み、読み出し、消去可能な有機双安定性メモリ装置やその他の用途に使用できる。

[実 施 例]

以下に示す手順で図 1 の有機双安定性素子を作製した。まず、清浄なガラス基板を準備し、その上に、下部電極（第 1 電極）として厚みが 100 nm のアルミニウムの薄膜を、真空蒸着機（(株) 真空機工製、品番；VPC-410）を用い、約 0.3 nm/秒の蒸着レートにて形成した。形成したアルミニウムの薄膜上に、同様に真空蒸着機を用い、厚みが 40 nm の 2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール（東京化成（株）製）の有機薄膜を、約 0.03 nm/秒の蒸着レートで形成した。最後に有機薄膜上に、同様に真空蒸着機を用い、上部電極（第 2 電極）として、厚みが 40 nm のアルミニウムの薄膜を、約 0.1 nm/秒の蒸着レートにて形成した。

上記の下部電極、有機薄膜、および上部電極の形成する際には、真空蒸着機のチャンバー内の真空度を約 3×10^{-6} Torr に保って行ない、アルミニウムの成膜の際には、対象となる基板の温度を室温に保ち、有機薄膜の成膜の際には、対象となる基板の温度を 50℃～60℃に保った。蒸着膜の厚み、および蒸着レートは、いずれも水晶式膜厚計（(株) アルバック製、品番；CRTM6000）を用いて制御した。

以上のようにして作製した有機双安定性素子の両電極間に電圧を印加し、両電

極間を流れる電流を電流計（米国ケースレー社製、品番；237、電流電圧計および直流電源を兼ねる。）を用いて測定した。測定結果を図6および図7に示す。なお、電流値は、測定された電流値の絶対値を表す。

図6に示すように、電圧を印加し、第1電極の電位を0Vから下げていくと電流値が徐々に増加し、約-2Vで最大値に達し、その後、-3Vまで下げたが、電流値は一定であった（図中、矢印①で示す。）。このことは、有機双安定性素子が、高抵抗状態（OFF状態）から低抵抗状態（ON状態）へスイッチング（転移）したことを示すものであり、仮に電圧を印加する前の素子の状態を「0」の情報に有する状態とすると、「1」の情報の電氣的な書込みが行われたことになる。

この後、電圧を-3Vから0Vまで一様に増加させるスキャンを行なうと、電流値の測定値は、電圧が0Vになる直前まで、上記の低抵抗状態へ転移した後の電流値のままであった（図中、矢印②で示す。）。このことは、有機双安定性素子が高抵抗状態から低抵抗状態にスイッチングすると、その状態が安定であるという双安定性を有していることを示すものである。なお、印加電圧が-1Vにおける高抵抗状態と低抵抗状態との電流値の差は $10^3\text{A} \sim 10^4\text{A}$ 程度であった。

次に、0Vから電圧を一様に増加させるスキャンを行なうと、図7に示すように、始めは電流値が徐々に増加したが、約1.5Vに達すると、電流値の絶対値が急激に低下した（図中、矢印③で示す。）。このことは、有機双安定性素子が、低抵抗状態（ON状態）から高抵抗状態（OFF状態）へスイッチングしたことを示すものであり、先に書きこまれた「1」の情報が消去され、「0」の情報を有する状態に戻ったことになる。

また、実施例において低抵抗状態（ON状態）にスイッチングした素子は電圧を0Vにしても低抵抗状態（ON状態）のままであり、この低抵抗状態は10日間以上保持された。このことは、この有機双安定性素子が不揮発性であり、書きこまれた「1」の情報が失われることなく、読み出せることを示している。

上記で得られた素子を低抵抗状態で10日間保持したものと、15時間保持したもののそれぞれに、-3Vから電圧を一様に増加させるスキャンを行なうと、高抵抗状態にスイッチングさせたときの電流電圧特性は図8に示す通りであった（図中、矢印④で示す。）。上記の作製直後に測定した素子（図6および図7のも

の)と一定時間保持したものとの、有機双安定性素子への0 Vから-3 Vまでの最初のスキャン後、-3 Vから0 Vまでのスキャンを行った電流電圧特性結果を図9に示す。図9に示されるように、本発明の有機双安定性素子は、時間の経過にかかわらず、非常に安定した駆動が可能であることを示している。

なお、電流電圧特性を測定する際、素子に対する過大電流を防止するため、また、素子を確実に動作させるために、負電圧側のリミッターを $\pm 50 \mu\text{A}$ に設定した。

次に、実施例の有機双安定性素子の駆動に際して、電流計(米国ケースレー社製、品番; 237)により電流値を $80 \mu\text{m}$ に制限して、電圧を印加して情報の書込みを行った。そのときの電流電圧特性を図10に示す。また、電流値に制限を設けなかったものについても電流電圧特性を測定した。結果を図11に示す。リミッターを設けなかったものは高抵抗状態(OFF状態)から低抵抗状態(ON状態)へのスイッチングは可能であったが、低抵抗状態(ON状態)から高抵抗状態(OFF状態)へはスイッチングできず、素子の誤作動を引き起こした。

比較例 1

有機薄膜の素材としてアンスラセンを用いた以外は、実施例と同様に行なって得た有機双安定性素子は、スイッチングのための電圧が約20 Vと高かった。

比較例 2

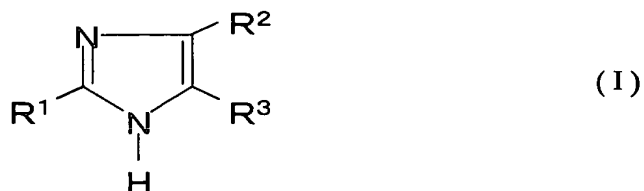
有機薄膜の素材として、TTF-CAを用いた以外は、実施例と同様に行なって得た有機双安定性素子は、スイッチングのための電圧が約300 V~400 Vと非常に高かった。

比較例 3

有機薄膜を、2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾールを用いて有機薄膜を形成し、その上にアルミニウムの高導電性薄膜を形成し、さらにその上に2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾールの有機薄膜を形成して、三層構造とした以外は実施例と同様にして有機双安定性素子を作製した。得られた有機双安定性素子は、実施例の有機双安定性素子と同様にスイッチング電圧が低かったが、電極間に三つの層が積層された複雑な構造を有するため製造工程が増加し、製造時間が長くなる等の欠点を有するものであった。

請 求 の 範 囲

1. 第1電極と第2電極との間に有機薄膜が設けられた積層構造を有してなる有機双安定性素子であって、前記有機薄膜が、下記式(I)で表される有機物質を含んでなる、有機双安定性素子。



[式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、

それらのうちの一つまたは二つが、それぞれ独立して、 $-H$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-X$ 、 $-CX_3$ 、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OR$ 、および $-R$ からなる群から選ばれる電子供与基（ここで R は、炭素数が1～24の直鎖あるいは分岐状のアルキル基を示し、このアルキル基中の一つまたは二つ以上のメチレンが、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CHW-$ （ここで、 W は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、または $-CF_3$ を表す）、 $-CH=CH-$ 、または $-C\equiv C-$ の置換基によって置換されていてもよく（但し、これら置換基同士が隣接することはない）、 X は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、もしくは $-I$ を表す）であり、

それ以外の R^1 、 R^2 、または R^3 が、それぞれ独立して、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-COR$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ 、および $-SO_3H$ からなる群から選らばれる電子受容基である。]

2. 前記積層構造がさらに基板を含んでなり、前記第1電極または第2電極のいずれかが、前記基板上に接するよう積層されてなる、請求項1に記載の有機双安定性素子。

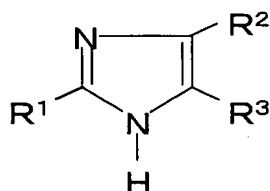
3. 請求項1または2に記載の有機双安定性素子を用いて構成されてなる、有機双安定性メモリ装置。

4. 前記有機双安定性素子に情報を書込む際、正バイアス、または負バイアス側のいずれか一方に流れる電流を一定値に制限するリミッターを備えてなる、有機双安定性メモリ装置。

5. 請求項 1 または 2 記載の有機双安定性素子を駆動させる方法であって、前記有機双安定性素子に情報を書込む際、正バイアス、または負バイアス側のいずれか一方に流れる電流が、所定値以上に流れないように制限する、有機双安定性素子の駆動方法。

開 示 の 要 約

構造が単純で製造工程の増加を招くことがなく、かつスイッチング電圧の低い有機双安定性素子およびこれを用いたメモリ装置、およびそれらの駆動方法を提供する。第 1 電極と第 2 電極との間に有機薄膜が設けられた積層構造を有してなる有機双安定性素子であって、前記有機薄膜が、下記式 (I) で表される有機物質を含んでなるものである。



(I)